

⑫ 公開特許公報(A) 平1-209783

⑤Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬公開 平成1年(1989)8月23日

H 05 K 1/03

H 01 L 23/12

H 05 K 1/09

3/24

B-7454-5F

Q-7738-5F

B-7454-5F

A-6736-5F 審査請求 未請求 請求項の数 8 (全30頁)

⑭発明の名称 セラミックス配線基板及びその製造法

⑰特 願 昭63-34552

⑱出 願 昭63(1988)2月17日

⑲発 明 者 上 村 朋 之 大阪府堺市北野田461-16

⑲発 明 者 高 松 進 大阪府堺市戎之町東3丁2番24号

⑳出 願 人 富士機工電子株式会社 大阪府大阪市阿倍野区阪南町3丁目19番17号

㉑代 理 人 弁理士 三 枝 英 二 外2名

明 細 書

発明の名称 セラミックス配線基板及びその製造法

特許請求の範囲

① アルミナ系セラミックス、マグネシア系セラミックス及びアルミナ-マグネシア系セラミックスから選ばれた配線基板用セラミックスに、Mo及びWの少くとも1種並びにCo及びNiの少くとも1種を含む合金からなる回路を備えたセラミックス配線基板。

② 合金が、Mo及びWの少くとも1種並びにCo及びNiの少くとも1種とともにPを含んでいる請求項①のセラミックス配線基板。

③ アルミナ系セラミックス、マグネシア系セラミックス及びアルミナ-マグネシア系セラミックスから選ばれた配線基板用セラミックスを、脱脂し、酸洗し、水酸化アルカリ塩及び有機酸塩を含む粗化処理浴によって処理し、酸洗し、

錫塩及び無機酸を含むセンシタイザー浴によって処理し、パラジウム塩及び無機酸を含むアクチベーター浴によって処理した後、該セラミックス表面に、B、P、Co、Fe、Ni、Cu、Mo、Pd、Ag、Sn、W、Re及びPtからなる群から選ばれた少くとも1種を無電解鍍金し、次いでMo及びWの少くとも1種並びにCo及びNiの少くとも1種を含む合金を電気鍍金するか又はMo及びWの少くとも1種、Co及びNiの少くとも1種並びにPを含む合金を無電解鍍金し、更に鍍金皮膜上にレジストを形成し、エッチング及び脱膜することを特徴とする請求項①又は②のセラミックス基板の製造法。

④ アルミナ系セラミックス、マグネシア系セラミックス及びアルミナ-マグネシア系セラミックスから選ばれた配線基板用セラミックスを、脱脂し、酸洗し、水酸化アルカリ塩及び有機酸

塩を含む粗化处理浴によって処理し、酸洗した後、該セラミックス表面に蒸着、イオンプレーティング若しくはスパッタリングによってAl、Si、Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Sn、Ta、W、Pt及びAuよりなる群から選ばれた1種以上の金属皮膜を形成し、該金属皮膜上にレジストを形成し、更に、Mo及びWの少なくとも1種並びにCo及びNiの少なくとも1種を含む合金を電気鍍金し、脱膜及び上記金属皮膜の不要部分を除去することを特徴とする請求項①のセラミックス基板の製造法。

- ⑤ アルミナ系セラミックス、マグネシア系セラミックス及びアルミナ-マグネシア系セラミックスから選ばれた配線基板用セラミックスを、脱脂し、酸洗し、水酸化アルカリ塩及び有機酸塩を含む粗化处理浴によって処理し、酸洗した後、該セラミックス表面に、B、P、Fe、

た1種以上の金属皮膜を形成し、次いでMo及びWの少なくとも1種並びにCo及びNiの少なくとも1種を含む合金を電気鍍金し、更に鍍金皮膜上にレジストを形成し、エッチング及び脱膜し、上記金属皮膜の不要部分を除去することを特徴とする請求項①のセラミックス基板の製造法。

- ⑦ アルミナ系セラミックス、マグネシア系セラミックス及びアルミナ-マグネシア系セラミックスから選ばれた配線基板用セラミックスを、脱脂し、酸洗し、水酸化アルカリ塩及び有機酸塩を含む粗化处理浴によって処理し、酸洗し、錫塩及び無機酸を含むセンシタイザー浴によって処理し、パラジウム塩及び無機酸を含むアクチベーター浴によって処理した後、該セラミックス表面に、Mo及びWの少なくとも1種、Co及びNiの少なくとも1種並びにPを含む合金を無電解鍍金し、更に鍍金皮膜上にレジストを形

成し、エッチング及び脱膜することを特徴とする請求項②のセラミックス基板の製造法。

Co、Ni、Cu、Mo、Pd、Sn、Ag、W、Re及びPtよりなる群から選ばれた1種以上の金属を無電解鍍金し、該金属皮膜上にレジストを形成し、更に、Mo及びWの少なくとも1種並びにCo及びNiの少なくとも1種を含む合金を電気鍍金し、脱膜及び上記金属皮膜の不要部分を除去することを特徴とする請求項①のセラミックス基板の製造法。

- ⑧ アルミナ系セラミックス、マグネシア系セラミックス及びアルミナ-マグネシア系セラミックスから選ばれた配線基板用セラミックスを、脱脂し、酸洗し、水酸化アルカリ塩及び有機酸塩を含む粗化处理浴によって処理し、酸洗した後、該セラミックス表面に蒸着、イオンプレーティング若しくはスパッタリングによってAl、Si、Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Sn、Ta、W、Pt及びAuよりなる群から選ばれ

成し、エッチング及び脱膜することを特徴とする請求項②のセラミックス基板の製造法。

- ⑨ アルミナ系セラミックス、マグネシア系セラミックス及びアルミナ-マグネシア系セラミックスから選ばれた配線基板用セラミックスを、脱脂し、酸洗し、水酸化アルカリ塩及び有機酸塩を含む粗化处理浴によって処理し、酸洗し、錫塩及び無機酸を含むセンシタイザー浴によって処理し、並びにパラジウム塩及び無機酸を含むアクチベーター浴によって処理した後、該セラミックス表面にレジストを形成し、Mo及びWの少なくとも1種、Co及び/又はNiの少なくとも1種並びにPを含む合金を無電解鍍金し、脱膜することを特徴とする請求項②のセラミックス基板の製造法。

発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、高耐熱性、高耐熱サイクル性及び高

耐食性で且つ微細配線が可能なセラミックス配線基板に関する。

本発明配線基板は、例えば航空・宇宙用配線基板、精密機器、電源装置、増幅装置、スイッチング装置、半導体パッケージ、セラミックセンサー用等の配線基板として使用できる。

従来の技術と問題点

セラミックス配線基板は、特に高周波特性や放熱特性が良いことから、ハイブリッド基板として使用されるだけでなく、無線通信機器や増幅装置等に広く用いられている。ところが近年電子機器の進歩や高度化に伴い、セラミックス配線基板に求められる性能や信頼性は一段と高度なものになりつつある。即ち、やや特殊な環境でも使用可能な耐熱性及び耐食性の優れた配線基板、導体幅及び導体間隔が $100\mu\text{m}$ 以下の微細配線を施したセラミックス配線基板、更にその両者の特徴を合せ持った配線基板等が要望されている。

は最も広く用いられているが、耐熱性及び耐食性に乏しく、ペースト印刷によって製造されるため導体幅及び導体間隔が $100\mu\text{m}$ 以下の微細配線形成が難しい。また、高周波特性が不充分である、コストが高い、マイグレーションを起し易い、等の問題点もある。3)のCu鍍金法によれば、導体幅及び導体間隔が $100\mu\text{m}$ 以下の微細配線を施した配線基板が得られるが、該配線基板は耐熱性及び耐食性が劣っている。従って、微細配線を描けても配線の経時劣化が起き、また銅とセラミックスの熱膨脹率の違いによる配線の破損も懸念される。4)の配線基板は薄膜セラミックス配線基板に用いられているが、生産性が低く高価である。また大電流を流すための厚膜化も困難である。

問題点を解決するための手段

本発明者は、上述したような、各種メタライジング法によって製造された従来のセラミックス配線基板の欠点を解消すべく鋭意研究を重ねた。そ

従来セラミックス配線基板としては、例えば、1) W、Mo系合金等の粉末を同時焼結した配線基板、2) Ag系合金、Cu等をペースト印刷した配線基板、3) Cu鍍金を施した配線基板、4) Au、Cr等をスパッタリングした配線基板等が使用されている。しかしながら、何れの配線基板にも以下のような欠点があり、好ましくない。即ち、1)の配線基板は耐熱特性は良いが、ガラス成分を結合剤とする焼結金属を導体としているため、導体抵抗が比較的大きく、エッチング加工ができないので、導体幅及び導体間隔が $100\mu\text{m}$ 以下の微細配線形成が難しい。また金属粉末は空気中高温下では表面が酸化するため、焼結金属の導体抵抗が大幅に上昇し、従って 400°C 以上では100時間程度の連続使用も困難である。また基板ごと焼成するため、配線基板の寸法精度を保障しにくい。更に上記導体上へ鍍金を施す場合に不良率が高いという欠点もある。2)の配線基板

の結果、配線基板用セラミックスに、Mo及びWの少なくとも1種、Co及びNiの少なくとも1種並びに必要に応じてPを含む合金を導体として用いて回路を形成する場合には、導体幅及び導体間隔が $100\mu\text{m}$ 以下の微細配線を極めて容易に形成でき、しかも、得られる配線基板が耐熱性、耐熱サイクル性、耐食性、電気特性等の諸特性に優れていることを見出し、本発明を完成した。

即ち本発明は、

- ① アルミナ系セラミックス、マグネシア系セラミックス及びアルミナ-マグネシア系セラミックスから選ばれた配線基板用セラミックスに、Mo及びWの少なくとも1種並びにCo及びNiの少なくとも1種を含む合金からなる回路を備えたセラミックス配線基板、及び
- ② アルミナ系セラミックス、マグネシア系セラミックス及びアルミナ-マグネシア系セラミックスから選ばれた配線基板用セラミックスに、Mo

及びWの少くとも1種、Co及びNiの少くとも1種及びPを含む合金からなる回路を備えたセラミックス配線基板、並びにその製造法を提供するものである。

本発明においては、配線基板用セラミックス（以下セラミックス基体という）として、アルミナ系セラミックス、マグネシア系セラミックス及びアルミナ-マグネシア系セラミックスを使用する。アルミナ系セラミックスとしては公知のものを使用できるが、例えば、40～99.99%アルミナ（ Al_2O_3 ）、ムライト（ $3Al_2O_3 \cdot SiO_2$ ）、普通磁器（ $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ ）等を好ましく使用できる。マグネシア系セラミックスとしても公知のものを使用できるが、その中でも、例えば、マグネシア（ MgO ）、フオルステライト（ $2MgO \cdot SiO_2$ ）、ステアタイト（ $MgO \cdot SiO_2$ ）等を特に好ましく使用できる。アルミナ-マグネシア系セラミックスとして

は、アルミナとマグネシアの比率が0.5：99.95～99.95：0.5程度のものをいずれも使用できるが、その中でも、例えばコージェライト（ $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ ）等を特に好ましく使用できる。セラミックス基体の形状は、板状のものに限定されず、例えば、矩形、円柱形、球状等の任意の形状とすることができる。

本発明では、セラミックス基体に回路を形成するための導体として、Mo及びWの少くとも1種、Co及びNiの少くとも1種並びに必要に応じてPを含有する合金（以下Mo/W-Co/Ni系合金と総称する）を使用する。該合金は、後記するように、鍍金法により合金鍍金皮膜としてセラミックス基体に密着される。従来、Mo/W-Co/Ni系合金鍍金皮膜は、耐摩耗性皮膜及びガラス鑄型の離型用皮膜、耐酸性皮膜として使用されているが、セラミックス配線基板の導体材料として用いられた例はない。

Mo/W-Co/Ni系合金における各金属の含有量は特に制限されず適宜選択すればよいが、通常Pを含む場合には、Mo及びWの少くとも1種0.5～40重量%程度、Co及びNiの少くとも1種60～99重量%程度及び残部P、Pを含まない場合には、Mo及びWの少くとも1種0.5～75重量%程度及びCo及びNiの少くとも1種25～99.5重量%程度とすればよい。上記Mo/W-Co/Ni系合金は、耐熱性、耐食性及び電気特性に優れ、セラミックス基体と非常に近い熱膨脹率を有している。

本発明セラミックス配線基板の製造工程は、通常、（1）セラミックス基体に特定の前処理を施す工程（前処理工程と云う）、（2）セラミックス基体上に、Mo/W-Co/Ni系合金の鍍金皮膜を形成させる工程（鍍金工程と云う）及び（3）レジスト形成及びエッチング等を行い、セラミックス基体上に回路を形成させる工程（回路

形成工程という）を含んでいる。以下、各工程につき説明する。

（1） 前処理工程

前処理工程には下記I）～V）の工程が含まれる。

I） まずセラミックス基体を脱脂処理し、水洗する。脱脂方法としては公知の方法がいずれも採用でき、例えば、超音波溶剤脱脂、超音波浸漬アルカリ脱脂、中性脱脂、酸性脱脂、蒸気脱脂等を挙げることができる。

II） 次いで、常法により希酸洗及び水洗した後、下記組成の粗化处理浴に浸漬して処理し、水洗する。処理は、通常80～130℃程度、好ましくは90～110℃程度の温度下に10分～200時間程度好ましくは10分～100時間程度で終了する。

（粗化处理浴）

水酸化アルカリ塩 50～1200g/l程度、

好ましくは50～1100
g/ℓ程度
有機酸塩 5～500g/ℓ程度、好
ましくは25～500g/
ℓ程度

上記水酸化アルカリ塩としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム及び水酸化マグネシウムよりなる群から選ばれた1種又は2種以上を使用できる。有機酸塩としては、有機酸のナトリウム塩、カリウム塩及びアンモニウム塩よりなる群から選ばれた1種又は2種以上を使用できる。有機酸としては、例えば、アジピン酸、イタコン酸、イミノ二酢酸、コハク酸、シュウ酸、フマル酸、マレイン酸、マロン酸等のジカルボン酸、クエン酸、ニトリロトリ酢酸等のトリカルボン酸、エチレンジアミンテトラ酢酸、グリコールエーテルジアミンテトラ酢酸、シクロヘキサレンジアミンテトラ酢酸等のテトラカルボン酸、ジエチ

レントリアミンペンタ酢酸等のペンタカルボン酸、トリエチレントトラミンヘキサ酢酸等のヘキサカルボン酸、アスコルビン酸等のヒドロキシル酸、グルコン酸、酒石酸、ヒドロキシルエチルエチレンジアミントリ酢酸、リンゴ酸等のヒドロキシカルボン酸、アスパラギン酸、グルタミン酸等のアミノカルボン酸等を挙げることができる。

Ⅲ) 次いで、無機酸3～500g/ℓ程度を含む浴に浸漬して処理(酸洗)し、水洗する。無機酸としては、塩酸、過塩素酸、ケイフッ酸、硝酸、ピロリン酸、フッ酸、ホウフッ酸、ポリリン酸、硫酸及びリン酸よりなる群から選ばれた1種又は2種以上を使用できる。処理は、5～50℃程度の温度下5秒～10分間程度で終了する。

Ⅳ) 下記組成のセンシタイザー浴に浸漬して処理し、水洗する。処理は、5～95℃好ましくは5～50℃程度の温度下5秒～1時間程度好ましくは10秒～10分程度で終了する。

(センシタイザー浴)

錫 塩 1～100g/ℓ程度、好ましくは5～50g/ℓ程度
無機酸 1～500g/ℓ程度、好ましくは5～50g/ℓ程度

錫塩としては、塩化錫及び/又はフッ化錫を使用できる。無機酸としては、塩酸及び/又はフッ酸を使用できる。

V) 下記組成のアクチベーター浴に浸漬して処理し、水洗する。処理は、5～95℃好ましくは5～50℃程度の温度下5秒～1時間程度好ましくは10秒～10分間程度で終了する。

(アクチベーター浴)

パラジウム塩 0.05～10g/ℓ程度、好ましくは0.05～1.0g/ℓ程度
無機酸 0.05～500g/ℓ程度、好ましくは0.5～10g/ℓ

程度

パラジウム塩としては、塩化パラジウム、塩化パラジウムアンモニウム、塩化パラジウムナトリウム、塩化パラジウムカリウム、酢酸パラジウム、シアン化パラジウム、臭化パラジウム、硝酸パラジウム及びテトラアンミン塩化パラジウムよりなる群から選ばれた1種又は2種以上を使用できる。無機酸としては、塩酸及び/又はフッ酸を使用できる。

上記I)～V)の前処理工程をセラミックス基体に施さず、従来法に従ってMo/W-Cr/Ni系合金を鍍金する場合には、セラミックス基体表面と該合金鍍金皮膜との密着性が非常に弱く、セラミックス配線基板として使用し得ない。その原因としては、イ)セラミックス表面が非常に緻密で滑らかな酸化物とガラス質の集合体であるため、金属と化合物を形成せず、しかも、金属とセラミックスとが引掛り合って接合するアンカー効

果が全くないこと、ロ) Mo/W-Co/Ni系合金の鍍金皮膜は大きな内部応力を有し、そのため、セラミックス表面から剥れようとする大きな力が存在すること、ハ) Mo/W-Co/Ni系合金を鍍金する際には、他の金属を鍍金する場合に比して特に大量の水素ガスが発生し、この水素ガスが合金鍍金皮膜に吸蔵され金属とセラミックスの界面にてガス圧力を発生させて合金皮膜とセラミックス表面の密着を損なってしまうこと、ニ) Mo/W-Co/Ni系合金鍍金は還元効率が悪く鍍金に長時間費やし、ロ) 及びハ) の影響を長時間受けてしまうこと等が考えられる。

上記前処理を施されたセラミックス基体は、下記の鍍金工程及び回路形成工程に供される。

(2) 鍍金工程

鍍金方法としては、例えば下記VI) ~ VIII) の方法を挙げることができる。

VI) 前処理したセラミックス基体を、Mo/W

-Co/Ni系合金の無電解鍍金浴に浸漬し、無電解鍍金する。無電解鍍金は、50~110℃程度の温度下に5分~5時間程度で終了する。この無電解鍍金により、Mo及びWの少なくとも1種、Co及びNiの少なくとも1種並びにPを含む鍍金皮膜が形成される。Mo/W-Co/Ni系合金の無電解鍍金浴の具体例を下記に挙げる。

無電解Co-Mo合金鍍金浴

コバルト塩	2-200g/l
モリブデン酸塩	2-200g/l
錯化剤	2-150g/l
還元剤	1-100g/l
pH調整剤	0-50g/l
pH	7-12
温度	50-100℃

無電解Co-W合金鍍金浴

コバルト塩	2-200g/l
ニッケル塩	2-200g/l
モリブデン酸塩	2-200g/l
錯化剤	2-200g/l
還元剤	1-100g/l
pH調整剤	0-50g/l
pH	3-12
温度	50-100℃

タングステン酸塩	2-200g/l
錯化剤	2-200g/l
還元剤	1-100g/l
pH調整剤	0-50g/l
pH	7-12
温度	50-100℃

無電解Co-Mo-W合金鍍金浴

コバルト塩	2-200g/l
モリブデン酸塩	2-200g/l
タングステン酸塩	2-200g/l
錯化剤	2-200g/l
還元剤	1-100g/l
pH調整剤	0-50g/l
pH	7-12
温度	50-100℃

無電解Ni-W合金鍍金浴

ニッケル塩	2-200g/l
タングステン酸塩	2-200g/l
錯化剤	2-200g/l
還元剤	1-100g/l
pH調整剤	0-50g/l
pH	3-12
温度	50-100℃

無電解Ni-Mo合金鍍金浴

無電解Ni-Mo-W合金鍍金浴

ニッケル塩	2-200 g/ℓ
モリブデン酸塩	2-200 g/ℓ
タングステン酸塩	2-200 g/ℓ
錯化剤	2-200 g/ℓ
還元剤	1-100 g/ℓ
pH調整剤	0-50 g/ℓ
pH	3-12
温度	50-100℃

無電解Co-Ni-Mo合金鍍金浴

コバルト塩	2-200 g/ℓ
ニッケル塩	2-200 g/ℓ
モリブデン酸塩	2-200 g/ℓ
錯化剤	2-200 g/ℓ
還元剤	1-100 g/ℓ
pH調整剤	0-50 g/ℓ
pH	3-12
温度	50-100℃

pH調整剤	0-50 g/ℓ
pH	3-12
温度	50-100℃

上記の浴において、コバルト塩としては、硫酸コバルト、塩化コバルト及び硫酸コバルトアンモニウムから選ばれた1種又は2種以上を使用できる。ニッケル塩としては、硫酸ニッケル、塩化ニッケル、硫酸ニッケルアンモニウム及び硫酸ニッケルカリウムから選ばれた1種又は2種以上を使用できる。モリブデン酸塩としては、モリブデン酸ナトリウム、モリブデン酸カリウム及びモリブデン酸アンモニウムから選ばれた1種又は2種以上を使用できる。タングステン酸塩としては、タングステン酸ナトリウム、タングステン酸カリウム及びタングステン酸アンモニウムから選ばれた1種又は2種以上を使用できる。錯化剤としては、有機酸若しくは無機酸のナトリウム塩、カリウム塩及びアンモニウム塩並びにアミン類から選ばれ

無電解Co-Ni-W合金鍍金浴

コバルト塩	2-200 g/ℓ
ニッケル塩	2-200 g/ℓ
タングステン酸塩	2-200 g/ℓ
錯化剤	2-200 g/ℓ
還元剤	1-100 g/ℓ
pH調整剤	0-50 g/ℓ
pH	3-12
温度	50-100℃

無電解Co-Ni-Mo-W合金鍍金浴

コバルト塩	2-200 g/ℓ
ニッケル塩	2-200 g/ℓ
モリブデン酸塩	2-200 g/ℓ
タングステン酸塩	2-200 g/ℓ
錯化剤	2-200 g/ℓ
還元剤	1-100 g/ℓ

た1種又は2種以上を使用できる。前記有機酸としては、例えば、アジピン酸、アスコルビン酸、アスパラギン酸、アラニン、イタコン酸、アミノ二酢酸、ギ酸、クエン酸、グリコール酸、グリシン、グルコン酸、グルタミン酸、コハク酸、酢酸、酒石酸、乳酸、ピロリン酸、フマル酸、プロピオン酸、マレイン酸、マロン酸、リンゴ酸等を挙げることができる。またアミン類としては、例えば、エチレンジアミン、ジエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエタノールアミン、モノエタノールアミン等を挙げることができる。前記無機酸塩としては、例えば、ピロリン酸等を挙げることができる。還元剤としては、例えば、次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリウム、次亜リン酸マグネシウム、次亜リン酸アンモニウム、次亜リン酸コバルト、次亜リン酸ニッケル、ジメチルアミンボラン等を挙げることができる。pH調整剤としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化

カリウム、アンモニア水等を挙げることができる。また、上記浴には、例えば、ホウ酸、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム等の添加剤を、通常500g/ℓ程度、好ましくは400g/ℓ程度を上限として添加してもよい。

VII) 本発明では、前処理を施したセラミックス基体に、B、P、Fe、Co、Ni、Cu、Mo、Pd、Ag、Sn、W、Re及びPtよりなる群から選ばれた金属若しくは2種以上の合金(Mo/W-Co/Ni系合金も含む)を無電解鍍金した後、更にMo/W-Co/Ni系合金を電気鍍金してもよい。無電解鍍金は、pH3~12程度、温度30~110℃程度で10秒~5時間程度行なわれる。無電解鍍金浴としては、Mo/W-Co/Ni系合金については上記例示のものを、それ以外の金属若しくは合金については公知のものをそれぞれ使用できる。Mo/W-Co/Ni系合金の電気鍍金は、温度40~110℃程度、電

流密度0.5~20A/dm²程度で10分~10時間程度行なわれる。電気鍍金により、Mo及びWの少なくとも1種並びにCo及びNiの少なくとも1種を含む合金皮膜が形成される。以下にMo/W-Co/Ni系合金の電気鍍金浴の具体例を挙げる。

電気Co-Mo合金鍍金浴

コバルト塩	5-350g/ℓ
モリブデン酸塩	5-350g/ℓ
錯化剤	0-400g/ℓ
pH調整剤	0-100g/ℓ
pH	2-11
温度	40-100℃
電流密度	0.5-20A/dm ²

電気Co-W合金鍍金浴

コバルト塩	5-350g/ℓ
タングステン酸塩	5-350g/ℓ

錯化剤	0-400g/ℓ
pH調整剤	0-100g/ℓ
pH	2-11
温度	40-100℃
電流密度	0.5-20A/dm ²

モリブデン酸塩	5-350g/ℓ
錯化剤	0-400g/ℓ
pH調整剤	0-100g/ℓ
pH	2-11
温度	40-100℃
電流密度	0.5-20A/dm ²

電気Co-Mo-W合金鍍金浴

コバルト塩	5-350g/ℓ
モリブデン酸塩	5-350g/ℓ
タングステン酸塩	5-350g/ℓ
錯化剤	0-400g/ℓ
pH調整剤	0-100g/ℓ
pH	2-11
温度	40-100℃
電流密度	0.5-20A/dm ²

電気Ni-W合金鍍金浴

ニッケル塩	5-350g/ℓ
タングステン酸塩	5-350g/ℓ
錯化剤	0-400g/ℓ
pH調整剤	0-100g/ℓ
pH	2-11
温度	40-100℃
電流密度	0.5-20A/dm ²

電気Ni-Mo合金鍍金浴

ニッケル塩	5-350g/ℓ
-------	----------

電気Ni-Mo-W合金鍍金浴

ニッケル塩	5-350g/ℓ
-------	----------

モリブデン酸塩	5-350g/l
タングステン酸塩	5-350g/l
錯化剤	0-400g/l
pH調整剤	0-100g/l
pH	2-11
温度	40-100℃
電流密度	0.5-20A/dm ²

電気Ni-Co-Mo合金鍍金浴

ニッケル塩	5-350g/l
コバルト塩	5-350g/l
モリブデン酸塩	5-350g/l
錯化剤	0-400g/l
pH調整剤	0-100g/l
pH	2-11
温度	40-100℃
電流密度	0.5-20A/dm ²

温度	40-100℃
電流密度	0.5-20A/dm ²

上記電気鍍金浴において、コバルト塩、ニッケル塩、モリブデン酸塩、タングステン酸塩、錯化剤及びpH調整剤並びに添加剤としては無電解鍍金浴において例示されたものをいずれも使用できる。

Ⅶ) また本発明では、セラミックス基体を上記前処理のⅢ工程まで処理して水洗及び乾燥した後、蒸着法、スパッタリング法若しくはイオンプレーティング法により、Al、Si、Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Sn、Ta、W、Pt及びAuから選ばれた金属若しくは2種以上の合金を該基体表面に形成し、Mo/W-Co/Ni系合金の無電解鍍金又は電気鍍金を行なってもよい。

上記Ⅳ～Ⅶの方法により、セラミックス基体表

電気Ni-Co-W合金鍍金浴

ニッケル塩	5-350g/l
コバルト塩	5-350g/l
タングステン酸塩	5-350g/l
錯化剤	0-400g/l
pH調整剤	0-100g/l
pH	2-11
温度	40-100℃
電流密度	0.5-20A/dm ²

電気Ni-Co-Mo-W合金鍍金浴

ニッケル塩	5-350g/l
コバルト塩	5-350g/l
モリブデン酸塩	5-350g/l
タングステン酸塩	5-350g/l
錯化剤	0-400g/l
pH調整剤	0-100g/l
pH	2-11

面にMo/W-Co/Ni系合金の鍍金皮膜を強固に密着させることができる。該鍍金皮膜の熱さは特に制限されず適宜選択できるが、通常5～100μm程度とすればよい。また、セラミックス基体表面に無電解鍍金皮膜を形成するか又は蒸着法、スパッタリング法若しくはイオンプレーティング法によって金属皮膜を形成した後に、更にMo/W-Co/Ni系合金鍍金皮膜を形成する場合には、Mo/W-Co/Ni系合金鍍金皮膜は、上記無電解鍍金皮膜又は金属皮膜よりも厚くするのが好ましい。

上記Ⅵ～Ⅶの方法により、Mo/W-Co/Ni系合金がセラミックス基体表面に強固に鍍着した理由としては、イ) 上記粗化処理浴に含まれる有機酸塩がセラミックス基体表面のガラス質と反応して、ガラス質のSiと可溶性錯塩を形成し、セラミックスの

— $\begin{array}{c} | \\ \text{Si} \\ | \end{array}$ —O— $\begin{array}{c} | \\ \text{Si} \\ | \end{array}$ —骨格を有効に破断できること、

ロ) ガラス質の修飾陽イオンもキレート化するため、ガラス質の表面が極度に粗化されること、ハ) 不溶性粒子であるアルミナやマグネシアの粒界のガラス質がえぐられて、凹部となって良好な鍍金素地が形成されること等が考えられる。

(3) 回路形成工程

回路形成は、例えばエッチング法により行なうことができる。

即ち、Mo/W—Co/Ni系合金鍍金皮膜の上に、常法に従って感光性樹脂にてポジ像のレジストを形成し、次いでエッチング及び脱膜すればよい。エッチングは、下記組成のエッチング浴を用い、5～120℃好ましくは20～100℃程度の温度下5秒～10分間好ましくは5秒～5分間程度で終了する。脱膜は常法に従えばよい。

た1種又は2種以上を使用できる。

本発明では、上記エッチング法以外の方法、例えば、アディティブ法、セミアディティブ法等に準じて、セラミックス基体上に、Mo/W—Co/Ni系合金の回路を形成することもできる。

アディティブ法によれば、セラミックス基体上記(1)の前処理を施してから水洗及び乾燥した後、該基体上に常法に従って感光性樹脂にてネガ像のレジストを形成し、更に(2)のVI又はVIIの方法に従って鍍金し、次いで常法に従って脱膜すればよい。脱膜用の浴としては公知のものが使用でき、例えば、水酸化ナトリウムを含む浴等を挙げることができる。

またセミアディティブ法によれば、下記のようにして回路が形成される。即ち、セラミックス基体に、上記(2) VII又はVIIIの方法に従って、Mo/W—Co/Ni系合金皮膜又はそれ以外の金属若しくは合金皮膜を形成した後、常法に従って感

(エッチング浴)

フッ素酸 5～500 g/l程度、好ましくは10～500 g/l程度

無機酸 50～1000 g/l程度、好ましくは50～500 g/l程度

フッ素酸としては、フッ化水素酸、ホウフッ化水素酸及びケイフッ化水素酸よりなる群から選ばれた1種又は2種以上を使用できる。無機酸としては、塩酸、過塩素酸、硝酸、硫酸及びリン酸よりなる群から選ばれた1種又は2種以上を使用できる。上記エッチング浴には、600 g/l程度を上限とし、好ましくは10～500 g/l程度の有機酸を添加してもよい。有機酸としては、アジピン酸、アスコルビン酸、アスパラギン酸、イタコン酸、イミノ2酢酸、クエン酸、グルコン酸、グルタミン酸、クロル酢酸、コハク酸、酢酸、酒石酸、ニトリロトリア酢酸、フマル酸、マレイン酸、マロン酸及びリンゴ酸よりなる群から選ばれ

光性樹脂にてネガ像のレジストを形成し、Mo/W—Co/Ni系合金を電気鍍金し、必要に応じてエッチングし、次いで脱膜し、最後に不要部分の金属を溶解除去して水洗すればよい。金属除去用の浴としては公知のものが使用でき、例えば、Al及びSiには水酸化アルカリ溶液等を、Ti、V、Zr、Nb、Mo、Ta、W及びReにはフッ化水素酸と硝酸との混酸溶液等を、Crには塩酸溶液等を、Fe、Co、Ni、Cu、Pd、Ag及びSnには硝酸溶液等を、Ptには王水等を、Auにはシアン化アルカリ溶液等をそれぞれ使用できる。

かくして本発明セラミックス配線板を得ることができる。本発明配線板においては、セラミックス基板全面に配線が施されていてもよく、又は一部分に配線が施されていても構わない。

発明の効果

本発明によれば、耐熱性、耐熱サイクル性、耐

食性、電気特性等の諸特性に優れ、導体幅及び導体間隔が $100\mu\text{m}$ 以下の微細配線を施されたセラミックス配線基板を極めて容易且つ安価に製造できる。

実施例

以下に、参考例、実施例及び比較例を挙げ、本発明をより一層明瞭なものとする。

参考例 1

鏡面研磨した銅板に、上記各種Mo/W-Co/Ni系合金の電気鍍金浴(pH約9.0)を用いて 80°C の温度下電流密度 $5\text{A}/\text{dm}^2$ で電気鍍金し、厚さ約 $100\mu\text{m}$ のMo及びWの少なくとも1種並びにCo及びNiの少なくとも1種を含有する合金皮膜を析出させ、その後銅板を溶解した。

Pdをスパッタリングして核付したポリイミドフィルムを、上記各種Mo/W-Co/Ni系合金の無電解鍍金浴(pH9.0)に 90°C で60

分間浸漬し、該フィルム上に厚さ約 $100\mu\text{m}$ のMo及びWの少なくとも1種、Co及びNiの少なくとも1種並びにPを含有する合金皮膜を析出させ、その後該フィルムを剥離した。

得られたMo/W-Co/Ni系合金皮膜につき、熱膨脹係数及び体積抵抗を測定した。熱膨脹係数は、 $0\sim 600^{\circ}\text{C}$ における合金皮膜の鍍金面方向の線膨脹係数を作動トランスにより精密測定して算出した。体積抵抗は、ホイットストーンブリッジを用いて精密測定した。結果を第1表に示す。

第 1 表

合 金	熱膨脹係数 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	体 積 抵 抗 ($\mu\Omega\text{cm}$)
Co-Mo	8.6-14.1	6.7-9.2
Co-Mo-P		10.0-13.8
Co-W	8.0-14.0	6.9-9.2
Co-W-P		10.0-13.8
Co-Mo-W	7.8-14.0	6.6-9.2
Co-Mo-W-P		9.9-13.8
Ni-Mo	8.3-13.2	8.3-8.2
Ni-Mo-P		9.5-12.4
Ni-W	7.7-13.2	6.5-8.2
Ni-W-P		9.8-12.4
Ni-Mo-W	7.6-13.2	6.3-8.3
Ni-Mo-W-P		9.4-12.4
Co-Ni-Mo-W	7.4-12.7	6.4-8.7
Co-Ni-Mo-W-P		9.6-13.1
Co-Ni-Mo	8.1-12.7	6.5-8.7
Co-Ni-Mo-P		9.7-13.1
Co-Ni-W	7.5-12.7	6.7-8.7
Co-Ni-W-P		10.0-13.1

第1表より、Mo/W-Co/Ni系合金の熱膨脹係数が、セラミックス基体のそれ(85~99.95%アルミナ: $6.6\sim 8.0\times 10^{-6}$ 、普通磁器: 9.0×10^{-6} 、マグネシア: $10\sim 13\times 10^{-6}$ 、フォルステライト: $10\sim 12\times 10^{-6}$ 、ステアタイト: $6.9\sim 7.8\times 10^{-6}$)と非常によく一致していることが判る。また上記合金の体積抵抗も、セラミックス配線基板の導体として充分低いことが判る。

実施例 1

90%アルミナを、モノクロルエタンに室温下10分間浸漬して溶剤脱脂し、乾燥した。これを、水酸化ナトリウム $50\text{g}/\ell$ 、ケイ酸ナトリウム $30\text{g}/\ell$ 、リン酸ナトリウム $7\text{g}/\ell$ 及びオレイン酸ナトリウム $10\text{g}/\ell$ を含む浴に 50°C で10分間浸漬してアルカリ脱脂し、水洗し、硫酸水溶液($100\text{g}/\ell$)に浸漬して室温下2分間酸洗し、水洗した。次いで、水酸化ナトリウム

200g/ℓ、クエン酸ナトリウム200g/ℓ及びエチレンジアミンテトラ酢酸2ナトリウム200g/ℓを含む粗化处理浴に100℃で72時間浸漬して粗化处理し、水洗し、上記硫酸水溶液で酸洗(室温下2分間)し、水洗した。このセラミックス基体を、フッ化錫25g/ℓ及びフッ化水素酸50g/ℓを含むセンシタイザ浴に室温下2分間浸漬処理して水洗し、次いで塩化パラジウム0.5g/ℓ、塩酸1g/ℓ及びフッ化水素酸50g/ℓを含むアクチベーター浴に室温下2分間浸漬処理して水洗した後、下記組成の無電解鍍金浴(pH9)に90℃で60分浸漬して無電解鍍金(約10μm)を施し、水洗及び乾燥した。

硫酸コバルト	35g/ℓ
モリブデン酸ナトリウム	45g/ℓ
クエン酸ナトリウム	85g/ℓ
次亜リン酸ナトリウム	10g/ℓ

第 2 表

	基 体	無電解鍍金浴 (g/ℓ)
実施例 2	92% アルミナ	硫酸コバルト 35
		タングステン酸ナトリウム 45
		クエン酸ナトリウム 85
		次亜リン酸ナトリウム 10
		塩化アンモニウム 50
実施例 3	96% アルミナ	硫酸コバルト 35
		モリブデン酸ナトリウム 25
		タングステン酸ナトリウム 25
		クエン酸ナトリウム 85
		次亜リン酸ナトリウム 10
実施例 4	99.5% アルミナ	硫酸コバルト 35
		モリブデン酸ナトリウム 45
		クエン酸ナトリウム 85
		次亜リン酸ナトリウム 10
		塩化アンモニウム 50
実施例 5	ムライト	硫酸ニッケル 35
		タングステン酸ナトリウム 45
		クエン酸ナトリウム 85
		次亜リン酸ナトリウム 10
		塩化アンモニウム 50

塩化アンモニウム 50g/ℓ

かくして85.0～99.99%アルミナに施されたCo-Mo合金鍍金皮膜上に、所望の回路パターンとなるようにレジスト(OMR85、東京応化工業㈱製)を形成し、乾燥した。次いでネガフィルムを通して紫外線を露光(50mJ/cm²)し、OMR現像液で現像し、OMRリンス液で乾燥し、フッ化水素酸100g/ℓ、硝酸40g/ℓ及びクエン酸200g/ℓを含むエッチング浴に室温下2分間浸漬してエッチングし、水洗し、OMR剥離液で脱膜し並びに乾燥して、本発明セラミックス配線基板を得た。

実施例2～18

セラミックス基体及び無電解鍍金浴を下記第3表に示す通り変更し(尚、実施例10～18のアルカリ脱脂時間を2分並びに粗化处理時間を1時間とする)、実施例1と同様にして本発明セラミックス配線基板を得た。

第 2 表 (続き)

	基 体	無電解鍍金浴 (g/ℓ)
実施例 6	普通磁器	硫酸ニッケル 35
		モリブデン酸ナトリウム 25
		タングステン酸ナトリウム 25
		クエン酸ナトリウム 85
		次亜リン酸ナトリウム 10
実施例 7	90% アルミナ	硫酸コバルト 20
		硫酸ニッケル 20
		モリブデン酸ナトリウム 45
		クエン酸ナトリウム 85
		次亜リン酸ナトリウム 10
実施例 8	98% アルミナ	硫酸コバルト 20
		硫酸ニッケル 20
		タングステン酸ナトリウム 45
		クエン酸ナトリウム 85
		次亜リン酸ナトリウム 10
実施例 9	99% アルミナ	硫酸コバルト 20
		硫酸ニッケル 20
		タングステン酸ナトリウム 45
		クエン酸ナトリウム 85
		次亜リン酸ナトリウム 10

第 2 表 (続き)

	基 体	無電解鍍金浴 (g/l)	
実施例 9	コージェラ イト	硫酸コバルト	20
		硫酸ニッケル	20
		モリブデン酸ナトリウム	25
		タングステン酸ナトリウム	25
		クエン酸ナトリウム	85
		次亜リン酸ナトリウム	10
		塩化アンモニウム	50
実施例 10	マグネシア	硫酸コバルト	35
		モリブデン酸ナトリウム	45
		クエン酸ナトリウム	85
		次亜リン酸ナトリウム	10
		塩化アンモニウム	50
実施例 11	フォルステ ライト	硫酸コバルト	35
		タングステン酸ナトリウム	45
		クエン酸ナトリウム	85
		次亜リン酸ナトリウム	10
		塩化アンモニウム	50
実施例 12	ステアタイ ト	硫酸コバルト	35
		モリブデン酸ナトリウム	25
		タングステン酸ナトリウム	25
		クエン酸ナトリウム	85
		次亜リン酸ナトリウム	10
		塩化アンモニウム	50

第 2 表 (続き)

	基 体	無電解鍍金浴 (g/l)	
実施例 13	コージェラ イト	硫酸ニッケル	35
		モリブデン酸ナトリウム	45
		クエン酸ナトリウム	85
		次亜リン酸ナトリウム	10
		塩化アンモニウム	50
実施例 14	マグネシア	硫酸ニッケル	35
		タングステン酸ナトリウム	45
		クエン酸ナトリウム	85
		次亜リン酸ナトリウム	10
実施例 15	フォルステ ライト	硫酸ニッケル	35
		モリブデン酸ナトリウム	25
		タングステン酸ナトリウム	25
		クエン酸ナトリウム	85
		次亜リン酸ナトリウム	10
実施例 16	ステアタイ ト	硫酸コバルト	20
		硫酸ニッケル	20
		モリブデン酸ナトリウム	45
		クエン酸ナトリウム	85
		次亜リン酸ナトリウム	10
		塩化アンモニウム	50

第 2 表 (続き)

	基 体	無電解鍍金浴 (g/l)	
実施例 17	マグネシア	硫酸コバルト	20
		硫酸ニッケル	20
		タングステン酸ナトリウム	45
		クエン酸ナトリウム	85
		次亜リン酸ナトリウム	10
		塩化アンモニウム	50
実施例 18	ステアタイ ト	硫酸コバルト	20
		硫酸ニッケル	20
		モリブデン酸ナトリウム	25
		タングステン酸ナトリウム	25
		クエン酸ナトリウム	85
		次亜リン酸ナトリウム	10
		塩化アンモニウム	50

実施例 19 ~ 54

実施例 1 において、無電解鍍金 (pH 9.90℃、10分) 及び水洗した後に、更に電気鍍金し (5 A/dm²、pH 8、80℃、60分、陽極としてチタン白金電極を用いた、膜厚計約 25 μm)、水洗及び乾燥する以外は実施例 1 と同様にして本発明セラミックス配線基板を得た。尚、実施例 28 ~ 36 及び 46 ~ 54 のアルカリ脱脂時間は 2 分、粗化处理時間は 1 時間とした。各実施例で用いたセラミックス基体、無電解鍍金浴及び電気鍍金浴を下記第 3 表に示す。

第 3 表

実施例	基体	無電解鍍金浴 (g/ℓ)	電気鍍金浴 (g/ℓ)
19	コーゼ ライト	硫酸コバルト モリブデン酸ナトリウム クエン酸ナトリウム 次亜リン酸ナトリウム 塩化アンモニウム	35 45 85 10 50
20	90% アルミナ	硫酸コバルト タンクスステン酸ナトリウム クエン酸ナトリウム 次亜リン酸ナトリウム 塩化アンモニウム	35 45 85 10 50
21	92% アルミナ	硫酸コバルト モリブデン酸ナトリウム タンクスステン酸ナトリウム クエン酸ナトリウム 次亜リン酸ナトリウム 塩化アンモニウム	35 25 25 85 10 50

第 3 表 (続き)

実施例	基体	無電解鍍金浴 (g/ℓ)	電気鍍金浴 (g/ℓ)
22	96% アルミナ	硫酸ニッケル モリブデン酸ナトリウム クエン酸ナトリウム 次亜リン酸ナトリウム 塩化アンモニウム	35 45 85 10 50
23	99.5% アルミナ	硫酸ニッケル タンクスステン酸ナトリウム クエン酸ナトリウム 次亜リン酸ナトリウム 塩化アンモニウム	35 45 85 10 50
24	ムライト	硫酸ニッケル モリブデン酸ナトリウム タンクスステン酸ナトリウム クエン酸ナトリウム 次亜リン酸ナトリウム 塩化アンモニウム	35 25 25 85 10 50

第 3 表 (続き)

実施例	基体	無電解鍍金浴 (g/ℓ)	電気鍍金浴 (g/ℓ)
25	92% アルミナ	硫酸コバルト 硫酸ニッケル モリブデン酸ナトリウム クエン酸ナトリウム 次亜リン酸ナトリウム 塩化アンモニウム	20 20 45 85 10 50
26	99.5% アルミナ	硫酸コバルト 硫酸ニッケル タンクスステン酸ナトリウム クエン酸ナトリウム 次亜リン酸ナトリウム 塩化アンモニウム	20 20 45 85 10 50

第 3 表 (続き)

実施例	基体	無電解鍍金浴 (g/ℓ)	電気鍍金浴 (g/ℓ)
27	普通磁器	硫酸コバルト 硫酸ニッケル モリブデン酸ナトリウム タンクスステン酸ナトリウム クエン酸ナトリウム 次亜リン酸ナトリウム 塩化アンモニウム	20 20 25 25 85 10 50
28	ステア イト	硫酸コバルト モリブデン酸ナトリウム クエン酸ナトリウム 次亜リン酸ナトリウム 塩化アンモニウム	35 45 85 10 50
29	マグネ シア	硫酸コバルト タンクスステン酸ナトリウム クエン酸ナトリウム 次亜リン酸ナトリウム 塩化アンモニウム	35 45 85 10 50

第 3 表 (続き)

実施例	基体	無電解鍍金浴 (g/l)	電気鍍金浴 (g/l)
36	フォルス テラライト	硫酸コバルト	35
		硫酸ニッケル	35
		モリブデン酸ナトリウム	35
		タンクスチン酸ナトリウム	35
		クエン酸ナトリウム	100
37	ムライト	次亜リン酸ナトリウム	50
		塩化アンモニウム	70
		硫酸コバルト	15
		クエン酸ナトリウム	60
		次亜リン酸ナトリウム	21
38	普通磁器	硫酸アンモニウム	65
		アンモニア水 (但し、pHは10)	30
		硫酸コバルト	15
		クエン酸ナトリウム	60
		次亜リン酸ナトリウム	21

第 3 表 (続き)

実施例	基体	無電解鍍金浴 (g/l)	電気鍍金浴 (g/l)
39	コージェ ライト	硫酸コバルト	15
		クエン酸ナトリウム	60
		次亜リン酸ナトリウム	21
		硫酸アンモニウム	65
		アンモニア水 (但し、pHは10)	30
40	90% アルミナ	硫酸ニッケル	30
		クエン酸ナトリウム	20
		グリシン	20
		次亜リン酸ナトリウム	30
		(但し、pHは5)	
41	92% アルミナ	硫酸ニッケル	30
		クエン酸ナトリウム	20
		グリシン	20
		次亜リン酸ナトリウム	30
		(但し、pHは5)	

第 3 表 (続き)

実施例	基体	無電解鍍金浴 (g/l)	電気鍍金浴 (g/l)
30	フォルス テラライト	硫酸コバルト	35
		モリブデン酸ナトリウム	25
		タンクスチン酸ナトリウム	25
		クエン酸ナトリウム	85
		次亜リン酸ナトリウム	10
31	ステアタ イト	塩化アンモニウム	50
		硫酸ニッケル	35
		モリブデン酸ナトリウム	45
		クエン酸ナトリウム	85
		次亜リン酸ナトリウム	10
32	コージェ ライト	塩化アンモニウム	50
		硫酸ニッケル	35
		タンクスチン酸ナトリウム	45
		クエン酸ナトリウム	85
		次亜リン酸ナトリウム	10

第 3 表 (続き)

実施例	基体	無電解鍍金浴 (g/l)	電気鍍金浴 (g/l)
33	マグネシ ア	硫酸ニッケル	35
		モリブデン酸ナトリウム	25
		タンクスチン酸ナトリウム	25
		クエン酸ナトリウム	85
		次亜リン酸ナトリウム	10
34	フォルス テラライト	塩化アンモニウム	50
		硫酸コバルト	20
		硫酸ニッケル	20
		モリブデン酸ナトリウム	45
		クエン酸ナトリウム	85
35	ステアタ イト	次亜リン酸ナトリウム	10
		塩化アンモニウム	50
		硫酸コバルト	20
		硫酸ニッケル	20
		タンクスチン酸ナトリウム	45

第 3 表 (続き)

	基体	無電解鍍金浴 (g/ℓ)	電気鍍金浴 (g/ℓ)
実施例 42	96% アルミナ	硫酸ニッケル	30
		クエン酸ナトリウム	20
		グリシン	20
		次亜リン酸ナトリウム (但し、pHは5)	30
		塩化アンモニウム	50
実施例 43	ムライト	硫酸コバルト	10
		硫酸ニッケル	10
		クエン酸ナトリウム	60
		次亜リン酸ナトリウム	21
		硫酸アンモニウム アンモニア水 (但し、pHは10)	65 30
実施例 44	普通磁器	硫酸コバルト	10
		硫酸ニッケル	10
		クエン酸ナトリウム	60
		次亜リン酸ナトリウム	21
		硫酸アンモニウム アンモニア水 (但し、pHは10)	65 30

第 3 表 (続き)

	基体	無電解鍍金浴 (g/ℓ)	電気鍍金浴 (g/ℓ)
実施例 45	99.5% アルミナ	硫酸コバルト	10
		硫酸ニッケル	10
		クエン酸ナトリウム	60
		次亜リン酸ナトリウム	21
		硫酸アンモニウム アンモニア水 (但し、pHは10)	65 30
実施例 46	フォス テライト	硫酸コバルト	15
		クエン酸ナトリウム	60
		次亜リン酸ナトリウム	21
		硫酸アンモニウム アンモニア水 (但し、pHは10)	65 30
		硫酸コバルト	15
実施例 47	ステア イト	硫酸コバルト	15
		クエン酸ナトリウム	60
		次亜リン酸ナトリウム	21
		硫酸アンモニウム アンモニア水 (但し、pHは10)	65 30
		硫酸コバルト	15

第 3 表 (続き)

	基体	無電解鍍金浴 (g/ℓ)	電気鍍金浴 (g/ℓ)
実施例 48	マグネ シア	硫酸コバルト	15
		クエン酸ナトリウム	60
		次亜リン酸ナトリウム	21
		硫酸アンモニウム アンモニア水 (但し、pHは10)	65 30
		塩化アンモニウム	50
実施例 49	フォス テライト	硫酸ニッケル	30
		クエン酸ナトリウム	20
		グリシン	20
		次亜リン酸ナトリウム (但し、pHは5)	30
		塩化アンモニウム	50
実施例 50	ステア イト	硫酸ニッケル	30
		クエン酸ナトリウム	20
		グリシン	20
		次亜リン酸ナトリウム (但し、pHは5)	30
		塩化アンモニウム	50

第 3 表 (続き)

	基体	無電解鍍金浴 (g/ℓ)	電気鍍金浴 (g/ℓ)
実施例 51	コー ライト	硫酸ニッケル	30
		クエン酸ナトリウム	20
		グリシン	20
		次亜リン酸ナトリウム (但し、pHは5)	30
		塩化アンモニウム	50
実施例 52	マグネ シア	硫酸コバルト	10
		硫酸ニッケル	10
		クエン酸ナトリウム	60
		次亜リン酸ナトリウム	21
		硫酸アンモニウム アンモニア水 (但し、pHは10)	65 30
実施例 53	フォス テライト	硫酸コバルト	10
		硫酸ニッケル	10
		クエン酸ナトリウム	60
		次亜リン酸ナトリウム	21
		硫酸アンモニウム アンモニア水 (但し、pHは10)	65 30

第 3 表 (続き)

基体	無電解鍍金浴 (g/ℓ)	電気鍍金浴 (g/ℓ)
実施例 54	硫酸コバルト	10
	硫酸ニッケル	10
	クエン酸ナトリウム	60
	次亜リン酸ナトリウム	21
	硫酸アンモニウム	65
	アンモニア水	30
	硫酸コバルト	35
	硫酸ニッケル	35
	モリブデン酸ナトリウム	35
	タングステン酸ナトリウム	35
	クエン酸ナトリウム	100
	塩化アンモニウム	50

第 4 表

	基 体	無電解鍍金浴 (g/ℓ)	
実施例 55	99.5% アルミナ	硫酸コバルト	35
		モリブデン酸ナトリウム	45
		クエン酸ナトリウム	85
		次亜リン酸ナトリウム	10
		塩化アンモニウム	50
実施例 56	ムライト	硫酸コバルト	35
		タングステン酸ナトリウム	45
		クエン酸ナトリウム	85
		次亜リン酸ナトリウム	10
		塩化アンモニウム	50
実施例 57	普通磁器	硫酸コバルト	35
		モリブデン酸ナトリウム	25
		タングステン酸ナトリウム	25
		クエン酸ナトリウム	85
		次亜リン酸ナトリウム	10
塩化アンモニウム	50		
実施例 58	コージェラ イト	硫酸ニッケル	35
		タングステン酸ナトリウム	45
		クエン酸ナトリウム	85
		次亜リン酸ナトリウム	10
		塩化アンモニウム	50

実施例 55～72

アクチベーター浴で処理し、水洗及び乾燥するまでは実施例1と同様の操作を行なった（実施例64～72においては、アルカリ脱脂時間を2分、粗化処理時間を1時間とした）。次いで、前処理を施されたセラミックス基体上に、所望の回路パターンとなるようにレジスト〔ALPHO 1050MY、日本合成化学㈱製〕を形成し、ネガフィルムを通して紫外線を露光し（100mJ/cm²）、炭酸ナトリウム水溶液（10g/ℓ）に30℃で2分間浸漬して現像し、水洗し、下記第4表に記載の組成を有する無電解鍍金浴で無電解鍍金し（pH6、90℃、60分、膜厚約15μm）、水洗した。更に水酸化ナトリウム水溶液に50℃で2分間浸漬して脱膜し、水洗及び乾燥して本発明セラミックス配線基板を得た。

第 4 表 (続き)

	基 体	無電解鍍金浴 (g/ℓ)	
実施例 59	90%アル ミナ	硫酸ニッケル	35
		モリブデン酸ナトリウム	45
		クエン酸ナトリウム	85
		次亜リン酸ナトリウム	10
		塩化アンモニウム	50
実施例 60	92%アル ミナ	硫酸ニッケル	35
		モリブデン酸ナトリウム	25
		タングステン酸ナトリウム	25
		クエン酸ナトリウム	85
		次亜リン酸ナトリウム	10
		塩化アンモニウム	50
実施例 61	96%アル ミナ	硫酸コバルト	20
		硫酸ニッケル	20
		モリブデン酸ナトリウム	45
		クエン酸ナトリウム	85
		次亜リン酸ナトリウム	10
		塩化アンモニウム	50

第 4 表 (続き)

	基 体	無電解鍍金浴 (g/l)	
実施例 62	92%アル ミナ	硫酸コバルト	20
		硫酸ニッケル	20
		タングステン酸ナトリウム	45
		クエン酸ナトリウム	85
		次亜リン酸ナトリウム	10
		塩化アンモニウム	50
実施例 63	96%アル ミナ	硫酸コバルト	20
		硫酸ニッケル	20
		モリブデン酸ナトリウム	25
		タングステン酸ナトリウム	25
		クエン酸ナトリウム	85
		次亜リン酸ナトリウム	10
実施例 64	コージェラ イト	塩化アンモニウム	50
		硫酸コバルト	35
		モリブデン酸ナトリウム	45
		クエン酸ナトリウム	85
		次亜リン酸ナトリウム	10

第 4 表 (続き)

	基 体	無電解鍍金浴 (g/l)	
実施例 65	マグネシア	硫酸コバルト	35
		タングステン酸ナトリウム	45
		クエン酸ナトリウム	85
		次亜リン酸ナトリウム	10
		塩化アンモニウム	50
実施例 66	フォルステ ライト	硫酸コバルト	35
		モリブデン酸ナトリウム	25
		タングステン酸ナトリウム	25
		クエン酸ナトリウム	85
		次亜リン酸ナトリウム	10
実施例 67	ステアタイ ト	塩化アンモニウム	50
		硫酸ニッケル	35
		モリブデン酸ナトリウム	45
		クエン酸ナトリウム	85
実施例 68	マグネシア	次亜リン酸ナトリウム	10
		塩化アンモニウム	50
		硫酸ニッケル	35
		タングステン酸ナトリウム	45
		クエン酸ナトリウム	85

第 4 表 (続き)

	基 体	無電解鍍金浴 (g/l)	
実施例 69	フォルステ ライト	硫酸ニッケル	35
		モリブデン酸ナトリウム	25
		タングステン酸ナトリウム	25
		クエン酸ナトリウム	85
		次亜リン酸ナトリウム	10
		塩化アンモニウム	50
実施例 70	ステアタイ ト	硫酸コバルト	20
		硫酸ニッケル	20
		モリブデン酸ナトリウム	45
		クエン酸ナトリウム	85
		次亜リン酸ナトリウム	10
実施例 71	マグネシア	塩化アンモニウム	50
		硫酸コバルト	20
		硫酸ニッケル	20
		タングステン酸ナトリウム	45
		クエン酸ナトリウム	85

第 4 表 (続き)

	基 体	無電解鍍金浴 (g/l)	
実施例 72	ステアタイ ト	硫酸コバルト	20
		硫酸ニッケル	20
		モリブデン酸ナトリウム	25
		タングステン酸ナトリウム	25
		クエン酸ナトリウム	85
		次亜リン酸ナトリウム	10
		塩化アンモニウム	50

実施例73～90

粗化処理後の酸処理及び水洗までは実施例1と同様の操作を行なった後（実施例64～70においては、アルカリ脱脂時間を2分、粗化処理時間を1時間とした）、乾燥した。次いで、金を蒸着、スパッタリング若しくはイオンブレーティングし（実施例73、78、79、83～85及び89…蒸着、実施例74、75、77、80、82、87及び88…スパッタリング、実施例76、81、86及び90…イオンブレーティング）、その上に所望の回路パターンとなるようにレジスト〔OMR85、東京応化工業特製〕を形成して乾燥し、ネガフィルムを通して紫外線を露光し（ 50 mJ/cm^2 ）、OMR現像液で現像し、OMRリンス液で乾燥し、下記第5表に示す組成の電気鍍金浴で電気鍍金し（ 5 A/dm^2 、 $\text{pH}8$ 、 80°C 、60分、膜厚約 $15\text{ }\mu\text{m}$ ）、水洗し、OMR剥離液で脱膜し、水洗し、シアン化カリウム水溶

液（ 100 g/l ）に 50°C で10分間浸漬して不要部分の金を溶解し、水洗し、本発明セラミックス配線基板を得た。

第 5 表

	基 体	電気鍍金浴 (g/l)	
実施例 73	96% アルミナ	硫酸コバルト	70
		モリブデン酸ナトリウム	70
		クエン酸ナトリウム	100
		塩化アンモニウム	50
実施例 74	99.5% アルミナ	硫酸コバルト	70
		タングステン酸ナトリウム	70
		クエン酸ナトリウム	100
		塩化アンモニウム	50
実施例 75	ムライト	硫酸コバルト	70
		モリブデン酸ナトリウム	35
		タングステン酸ナトリウム	35
		クエン酸ナトリウム	100
実施例 76	普通磁器	硫酸コバルト	70
		モリブデン酸ナトリウム	35
		タングステン酸ナトリウム	35
		クエン酸ナトリウム	100
実施例 77	コーゼラ イト	硫酸コバルト	70
		モリブデン酸ナトリウム	35
		タングステン酸ナトリウム	35
		クエン酸ナトリウム	100

第 5 表 (続き)

	基 体	電気鍍金浴 (g/l)	
実施例 78	90%アル ミナ	硫酸ニッケル	70
		モリブデン酸ナトリウム	35
		タングステン酸ナトリウム	35
		クエン酸ナトリウム	100
実施例 79	99.5% アルミナ	硫酸コバルト	35
		硫酸ニッケル	35
		モリブデン酸ナトリウム	70
		クエン酸ナトリウム	100
実施例 80	90% アルミナ	硫酸コバルト	35
		硫酸ニッケル	35
		モリブデン酸ナトリウム	70
		クエン酸ナトリウム	100
実施例 81	92%アル ミナ	硫酸コバルト	35
		硫酸ニッケル	35
		モリブデン酸ナトリウム	35
		タングステン酸ナトリウム	35

第 5 表 (続き)

	基 体	電気鍍金浴 (g/ℓ)
実施例 82	ステアタイ ト	硫酸コバルト 70
		モリブデン酸ナトリウム 70
		クエン酸ナトリウム 100
		塩化アンモニウム 50
実施例 83	コージェラ イト	硫酸コバルト 70
		タングステン酸ナトリウム 70
		クエン酸ナトリウム 100
		塩化アンモニウム 50
実施例 84	マグネシア	硫酸コバルト 70
		モリブデン酸ナトリウム 35
		タングステン酸ナトリウム 35
		クエン酸ナトリウム 100
実施例 85	フォルステ ライト	硫酸コバルト 70
		モリブデン酸ナトリウム 70
		クエン酸ナトリウム 100
		塩化アンモニウム 50
実施例 86	ステアタイ ト	硫酸ニッケル 70
		タングステン酸ナトリウム 70
		クエン酸ナトリウム 100
		塩化アンモニウム 50

第 5 表 (続き)

	基 体	電気鍍金浴 (g/ℓ)
実施例 87	マグネシア	硫酸ニッケル 70
		モリブデン酸ナトリウム 35
		タングステン酸ナトリウム 35
		クエン酸ナトリウム 100
実施例 88	フォルステ ライト	硫酸コバルト 35
		硫酸ニッケル 35
		モリブデン酸ナトリウム 35
		タングステン酸ナトリウム 35
実施例 89	フォルステ ライト	硫酸コバルト 35
		硫酸ニッケル 35
		モリブデン酸ナトリウム 70
		クエン酸ナトリウム 100
実施例 90	マグネシア	硫酸コバルト 35
		硫酸ニッケル 35
		タングステン酸ナトリウム 70
		クエン酸ナトリウム 100

実施例 91～108

実施例 1 において、無電解鍍金及び水洗した後、更に無電解鍍金し (pH 9、90℃、60分、膜厚径約 20 μm)、水洗及び乾燥する以外は実施例 1 と同様にして本発明セラミックス配線基板を得た。尚、実施例 100～108 のアルカリ脱脂時間は 2 分、粗化処理時間は 1 時間とした。各実施例で用いたセラミックス基体、無電解鍍金浴及び電気鍍金浴を下記第 6 表に示す。

第 6 表

基体	無電解鍍金浴 (g/ℓ)	無電解鍍金浴 (g/ℓ)	無電解鍍金浴 (g/ℓ)
実施例 91	硫酸コバルト 15	硫酸コバルト 35	硫酸コバルト 35
	クエン酸ナトリウム 60	モリブデン酸ナトリウム 45	モリブデン酸ナトリウム 45
	次亜リン酸ナトリウム 21	クエン酸ナトリウム 85	クエン酸ナトリウム 85
	硫酸アンモニウム 65	次亜リン酸ナトリウム 10	次亜リン酸ナトリウム 10
	アンモニア水 30	塩化アンモニウム 50	塩化アンモニウム 50
実施例 92	硫酸コバルト 15	硫酸コバルト 35	硫酸コバルト 35
	クエン酸ナトリウム 60	タングステン酸ナトリウム 45	タングステン酸ナトリウム 45
	次亜リン酸ナトリウム 21	クエン酸ナトリウム 85	クエン酸ナトリウム 85
	硫酸アンモニウム 65	次亜リン酸ナトリウム 10	次亜リン酸ナトリウム 10
	アンモニア水 30	塩化アンモニウム 50	塩化アンモニウム 50
実施例 93	硫酸コバルト 15	硫酸コバルト 35	硫酸コバルト 35
	クエン酸ナトリウム 60	モリブデン酸ナトリウム 25	モリブデン酸ナトリウム 25
	次亜リン酸ナトリウム 21	タングステン酸ナトリウム 25	タングステン酸ナトリウム 25
	硫酸アンモニウム 65	クエン酸ナトリウム 85	クエン酸ナトリウム 85
	アンモニア水 30	次亜リン酸ナトリウム 10	次亜リン酸ナトリウム 10

第 6 表 (続き)

	基体	無電解鍍金浴 (g/ℓ)	無電解鍍金浴 (g/ℓ)
実施例 94	90% アルミナ	硫酸ニッケル	30
		クエン酸ナトリウム	20
		グリシン	20
		次亜リン酸ナトリウム	30
		(但し、pHは5)	
実施例 95	92% アルミナ	硫酸ニッケル	30
		クエン酸ナトリウム	20
		グリシン	20
		次亜リン酸ナトリウム	30
		(但し、pHは5)	
実施例 96	96% アルミナ	硫酸ニッケル	30
		クエン酸ナトリウム	20
		グリシン	20
		次亜リン酸ナトリウム	30
		(但し、pHは5)	

第 6 表 (続き)

	基体	無電解鍍金浴 (g/ℓ)	無電解鍍金浴 (g/ℓ)
実施例 97	99.5% アルミナ	硫酸コバルト	10
		硫酸ニッケル	10
		クエン酸ナトリウム	60
		次亜リン酸ナトリウム	21
		硫酸アンモニウム	65
実施例 98	92% アルミナ	アンモニア水	30
		(但し、pHは10)	
		硫酸コバルト	10
		硫酸ニッケル	10
		クエン酸ナトリウム	60

第 6 表 (続き)

	基体	無電解鍍金浴 (g/ℓ)	無電解鍍金浴 (g/ℓ)
実施例 99	96% アルミナ	硫酸コバルト	10
		硫酸ニッケル	10
		クエン酸ナトリウム	60
		次亜リン酸ナトリウム	21
		硫酸アンモニウム	65
実施例 100	フォス テライト	アンモニア水	30
		(但し、pHは10)	
		硫酸コバルト	15
		クエン酸ナトリウム	60
		次亜リン酸ナトリウム	21

第 6 表 (続き)

	基体	無電解鍍金浴 (g/ℓ)	無電解鍍金浴 (g/ℓ)
実施例 101	ステア イト	硫酸コバルト	15
		クエン酸ナトリウム	60
		次亜リン酸ナトリウム	21
		硫酸アンモニウム	65
		アンモニア水	30
実施例 102	マグネ ア	(但し、pHは10)	
		硫酸コバルト	15
		クエン酸ナトリウム	60
		次亜リン酸ナトリウム	21
		硫酸アンモニウム	65
実施例 103	フォス テライト	アンモニア水	30
		(但し、pHは10)	
		硫酸ニッケル	30
		クエン酸ナトリウム	20
		グリシン	20

第 6 表 (続き)

実施例	基体	無電解鍍金浴 (g/l)	無電解鍍金浴 (g/l)
実施例 104	ステア イト	硫酸ニッケル	30
		モリブデン酸ナトリウム	20
		クエン酸ナトリウム	20
		グリシン	20
		次亜リン酸ナトリウム (但し、pHは5)	30
実施例 105	コージェ ライト	硫酸ニッケル	30
		クエン酸ナトリウム	20
		グリシン	20
		次亜リン酸ナトリウム (但し、pHは5)	30
		塩化アンモニウム	50
実施例 106	マグネシ ア	硫酸コバルト	10
		硫酸ニッケル	10
		クエン酸ナトリウム	60
		次亜リン酸ナトリウム	21
		硫酸アンモニウム アンモニア水 (但し、pHは10)	65 30

第 6 表 (続き)

実施例	基体	無電解鍍金浴 (g/l)	無電解鍍金浴 (g/l)
実施例 107	フォス テライト	硫酸コバルト	10
		硫酸ニッケル	10
		クエン酸ナトリウム	60
		次亜リン酸ナトリウム	21
		硫酸アンモニウム アンモニア水 (但し、pHは10)	65 30
実施例 108	コージェ ライト	硫酸コバルト	10
		硫酸ニッケル	10
		クエン酸ナトリウム	60
		次亜リン酸ナトリウム	21
		硫酸アンモニウム アンモニア水 (但し、pHは10)	65 30

実施例 109 ~ 144

実施例 1 において、無電解鍍金 (pH 9、90℃、10分) 及び水洗し乾燥した後に、その上に所望の回路パターンとなるようにレジスト (OMR 85、東京応化工業株式会社) を形成して乾燥し、ポジフィルムを通して紫外線を露光し (50 mJ/cm²)、OMR 現像液で現像し、OMR リンス液で乾燥し、下記第 7 表に示す組成の電気鍍金浴で電気鍍金し (5 A/dm²、pH 8、80℃、60分、膜厚約 15 μm)、水洗し、OMR 剥離液で脱膜し、水洗し、実施例 1 のエッチング浴に室温で 10 秒間浸漬して不要部分の無電解鍍金を溶解し、水洗し、本発明セラミックス配線基板を得た。尚、実施例 118 ~ 126 及び 136 ~ 144 のアルカリ脱脂時間は 2 分、粗化処理時間は 1 時間とした。各実施例で用いたセラミックス基体、無電解鍍金浴及び電気鍍金浴を下記第 7 表に示す。

第 7 表

実施例	基体	無電解鍍金浴 (g/l)	電気鍍金浴 (g/l)
実施例 109	90% アルミナ	硫酸コバルト	35
		モリブデン酸ナトリウム	45
		クエン酸ナトリウム	85
		次亜リン酸ナトリウム	10
		塩化アンモニウム	50
実施例 110	92% アルミナ	硫酸コバルト	35
		タンタム酸ナトリウム	45
		クエン酸ナトリウム	85
		次亜リン酸ナトリウム	10
		塩化アンモニウム	50
実施例 111	96% アルミナ	硫酸コバルト	35
		モリブデン酸ナトリウム	25
		タンタム酸ナトリウム	25
		クエン酸ナトリウム	85
		次亜リン酸ナトリウム	10

第 7 表 (続き)

	基体	無電解鍍金浴 (g/ℓ)	電気鍍金浴 (g/ℓ)
実施例 117	コー ジェ ライト	硫酸コバルト	20
		硫酸ニッケル	20
		モリブデン酸ナトリウム	25
		タンクスステン酸ナトリウム	25
		クエン酸ナトリウム	85
実施例 118	マグネ シア	次亜リン酸ナトリウム	10
		塩化アンモニウム	50
		硫酸コバルト	35
		モリブデン酸ナトリウム	45
		クエン酸ナトリウム	85
実施例 119	フォス テライト	次亜リン酸ナトリウム	10
		塩化アンモニウム	50
		硫酸コバルト	35
		タンクスステン酸ナトリウム	45
		クエン酸ナトリウム	85

第 7 表 (続き)

	基体	無電解鍍金浴 (g/ℓ)	電気鍍金浴 (g/ℓ)
実施例 120	ステア イト	硫酸コバルト	35
		モリブデン酸ナトリウム	25
		タンクスステン酸ナトリウム	25
		クエン酸ナトリウム	85
		次亜リン酸ナトリウム	10
実施例 121	コー ジェ ライト	塩化アンモニウム	50
		硫酸ニッケル	35
		モリブデン酸ナトリウム	45
		クエン酸ナトリウム	85
		次亜リン酸ナトリウム	10
実施例 122	マグネ シア	塩化アンモニウム	50
		硫酸ニッケル	35
		タンクスステン酸ナトリウム	45
		クエン酸ナトリウム	85
		次亜リン酸ナトリウム	10

第 7 表 (続き)

	基体	無電解鍍金浴 (g/ℓ)	電気鍍金浴 (g/ℓ)
実施例 112	99.5 %アルミ ナ	硫酸ニッケル	35
		モリブデン酸ナトリウム	45
		クエン酸ナトリウム	85
		次亜リン酸ナトリウム	10
		塩化アンモニウム	50
実施例 113	ムライト	硫酸ニッケル	35
		タンクスステン酸ナトリウム	45
		クエン酸ナトリウム	85
		次亜リン酸ナトリウム	10
		塩化アンモニウム	50
実施例 114	普通磁器	硫酸ニッケル	35
		モリブデン酸ナトリウム	25
		タンクスステン酸ナトリウム	25
		クエン酸ナトリウム	85
		次亜リン酸ナトリウム	10

第 7 表 (続き)

	基体	無電解鍍金浴 (g/ℓ)	電気鍍金浴 (g/ℓ)
実施例 115	92% アルミナ	硫酸コバルト	20
		硫酸ニッケル	20
		モリブデン酸ナトリウム	45
		クエン酸ナトリウム	85
		次亜リン酸ナトリウム	10
実施例 116	96% アルミナ	塩化アンモニウム	50
		硫酸コバルト	20
		硫酸ニッケル	20
		タンクスステン酸ナトリウム	45
		クエン酸ナトリウム	85

第 7 表 (続き)

実施例	基体	無電解鍍金浴 (g/ℓ)	電気鍍金浴 (g/ℓ)
123	フォルス テライト	硫酸ニッケル	35
		モリブデン酸ナトリウム	25
		タングステン酸ナトリウム	25
		クエン酸ナトリウム	85
		次亜リン酸ナトリウム	10
124	マグネン ア	塩化アンモニウム	50
		硫酸コバルト	20
		硫酸ニッケル	20
		モリブデン酸ナトリウム	45
		クエン酸ナトリウム	85
125	フォルス テライト	次亜リン酸ナトリウム	10
		塩化アンモニウム	50
		硫酸コバルト	20
		硫酸ニッケル	20
		タングステン酸ナトリウム	45

第 7 表 (続き)

実施例	基体	無電解鍍金浴 (g/ℓ)	電気鍍金浴 (g/ℓ)
126	ステア イト	硫酸コバルト	20
		硫酸ニッケル	20
		モリブデン酸ナトリウム	25
		タングステン酸ナトリウム	25
		クエン酸ナトリウム	85
127	普通磁器	次亜リン酸ナトリウム	10
		塩化アンモニウム	50
		硫酸コバルト	15
		クエン酸ナトリウム	60
		次亜リン酸ナトリウム	21
128	コージェ ライト	硫酸アンモニウム	65
		アンモニア水 (但し、pHは10)	30
		硫酸コバルト	15
		クエン酸ナトリウム	60
		次亜リン酸ナトリウム	21

第 7 表 (続き)

実施例	基体	無電解鍍金浴 (g/ℓ)	電気鍍金浴 (g/ℓ)
129	90% アルミナ	硫酸コバルト	15
		クエン酸ナトリウム	60
		次亜リン酸ナトリウム	21
		硫酸アンモニウム	65
		アンモニア水 (但し、pHは10)	30
130	92% アルミナ	硫酸ニッケル	30
		クエン酸ナトリウム	20
		グリシン	20
		次亜リン酸ナトリウム	30
		(但し、pHは5)	
131	96% アルミナ	硫酸ニッケル	30
		クエン酸ナトリウム	20
		グリシン	20
		次亜リン酸ナトリウム	30
		(但し、pHは5)	

第 7 表 (続き)

実施例	基体	無電解鍍金浴 (g/ℓ)	電気鍍金浴 (g/ℓ)
132	99.5% アルミナ	硫酸ニッケル	30
		クエン酸ナトリウム	20
		グリシン	20
		次亜リン酸ナトリウム	30
		(但し、pHは5)	
133	ムライト	硫酸コバルト	10
		硫酸ニッケル	10
		クエン酸ナトリウム	60
		次亜リン酸ナトリウム	21
		硫酸アンモニウム	65
134	普通磁器	アンモニア水 (但し、pHは10)	30
		硫酸コバルト	10
		硫酸ニッケル	10
		クエン酸ナトリウム	60
		次亜リン酸ナトリウム	21

第 7 表 (続き)

	基体	無電解鍍金浴 (g/ℓ)	電気鍍金浴 (g/ℓ)
実施例 135	コージェ ライト	硫酸コバルト	10
		硫酸ニッケル	10
		クエン酸ナトリウム	60
		次亜リン酸ナトリウム	21
		硫酸アンモニウム	65
実施例 136	ステアタ イト	アンモニア水 (但し、pHは10)	30
		硫酸コバルト	15
		クエン酸ナトリウム	60
		次亜リン酸ナトリウム	21
		硫酸アンモニウム	65
実施例 137	マグネシ ア	アンモニア水 (但し、pHは10)	30
		硫酸コバルト	15
		クエン酸ナトリウム	60
		次亜リン酸ナトリウム	21
		硫酸アンモニウム	65

第 7 表 (続き)

	基体	無電解鍍金浴 (g/ℓ)	電気鍍金浴 (g/ℓ)
実施例 138	フォルス テライト	硫酸コバルト	15
		クエン酸ナトリウム	60
		次亜リン酸ナトリウム	21
		硫酸アンモニウム	65
		アンモニア水 (但し、pHは10)	30
実施例 139	ステアタ イト	硫酸ニッケル	30
		クエン酸ナトリウム	20
		グリシン	20
		次亜リン酸ナトリウム (但し、pHは5)	30
		硫酸ニッケル	30
実施例 140	コージェ ライト	クエン酸ナトリウム	20
		グリシン	20
		次亜リン酸ナトリウム (但し、pHは5)	30
		硫酸ニッケル	30
		クエン酸ナトリウム	20

第 7 表 (続き)

	基体	無電解鍍金浴 (g/ℓ)	電気鍍金浴 (g/ℓ)
実施例 141	マグネシ ア	硫酸ニッケル	30
		クエン酸ナトリウム	20
		グリシン	20
		次亜リン酸ナトリウム	30
		アンモニア水 (但し、pHは5)	30
実施例 142	マグネシ ア	硫酸コバルト	10
		硫酸ニッケル	10
		クエン酸ナトリウム	60
		次亜リン酸ナトリウム	21
		硫酸アンモニウム	65
実施例 143	フォルス テライト	アンモニア水	30
		硫酸コバルト	10
		硫酸ニッケル	10
		クエン酸ナトリウム	60
		次亜リン酸ナトリウム	21

第 7 表 (続き)

	基体	無電解鍍金浴 (g/ℓ)	電気鍍金浴 (g/ℓ)
実施例 144	ステアタ イト	硫酸コバルト	10
		硫酸ニッケル	10
		クエン酸ナトリウム	60
		次亜リン酸ナトリウム	21
		硫酸アンモニウム	65
実施例 145	ステアタ イト	アンモニア水	30
		硫酸コバルト	10
		硫酸ニッケル	10
		クエン酸ナトリウム	60
		次亜リン酸ナトリウム	21

実施例145～162

粗化処理後の酸処理及び水洗までは実施例1と同様の操作を行なった後（実施例154～162においては、アルカリ脱脂時間を2分、粗化処理時間を1時間とした）、乾燥した。次いで、ニッケルを蒸着、スパッタリング若しくはイオンプレーティングし（実施例149、152、159及び162…蒸着、実施例145、148、151、153、155、156、158及び161…スパッタリング、実施例146、147、150、154、157及び160…イオンプレーティング）、次いで下記第8表に示す組成の電気鍍金浴で電気鍍金し（5A/dm²、pH8、80℃、60分、膜厚約15μm）、水洗し乾燥し、その上に所望の回路パターンとなるようにレジスト〔OMR85、東京応化工業㈱製〕を形成して乾燥し、ネガフィルムを通して紫外線を露光し（50mJ/cm²）、OMR現像液で現像し、OMRリンス

液で乾燥し、実施例1のエッチング浴に室温下2分間浸漬してエッチングし、OMR剥離液で脱膜し、水洗し、本発明セラミックス配線基板を得た。

第 8 表

	基 体	電気鍍金浴 (g/l)	
実施例 145	99.5% アルミナ	硫酸コバルト	70
		モリブデン酸ナトリウム	70
		クエン酸ナトリウム	100
		塩化アンモニウム	50
実施例 146	ムライト	硫酸コバルト	70
		タングステン酸ナトリウム	70
		クエン酸ナトリウム	100
		塩化アンモニウム	50
実施例 147	普通磁器	硫酸コバルト	70
		モリブデン酸ナトリウム	35
		タングステン酸ナトリウム	35
		クエン酸ナトリウム	100
実施例 148	コーゼラ イト	硫酸コバルト	70
		モリブデン酸ナトリウム	35
		タングステン酸ナトリウム	70
		クエン酸ナトリウム	100
実施例 149	90%アル ミナ	硫酸コバルト	70
		モリブデン酸ナトリウム	35
		タングステン酸ナトリウム	70
		クエン酸ナトリウム	100

第 8 表 (続き)

	基 体	電気鍍金浴 (g/l)	
実施例 150	92%アル ミナ	硫酸ニッケル	70
		モリブデン酸ナトリウム	35
		タングステン酸ナトリウム	35
		クエン酸ナトリウム	100
実施例 151	99.5% アルミナ	硫酸コバルト	35
		硫酸ニッケル	35
		モリブデン酸ナトリウム	70
		クエン酸ナトリウム	100
実施例 152	ムライト	硫酸コバルト	35
		硫酸ニッケル	35
		タングステン酸ナトリウム	70
		クエン酸ナトリウム	100
実施例 153	普通磁器	硫酸コバルト	35
		硫酸ニッケル	35
		モリブデン酸ナトリウム	35
		タングステン酸ナトリウム	35

第 8 表 (続き)

	基 体	電気鍍金浴 (g/l)	
実施例 154	コージェラ イト	硫酸コバルト	70
		モリブデン酸ナトリウム	70
		クエン酸ナトリウム	100
		塩化アンモニウム	50
実施例 155	マグネシア	硫酸コバルト	70
		タングステン酸ナトリウム	70
		クエン酸ナトリウム	100
		塩化アンモニウム	50
実施例 156	フォルステ ライト	硫酸コバルト	70
		モリブデン酸ナトリウム	35
		タングステン酸ナトリウム	35
		クエン酸ナトリウム	100
実施例 157	ステアタイ ト	硫酸コバルト	70
		モリブデン酸ナトリウム	70
		クエン酸ナトリウム	100
		塩化アンモニウム	50
実施例 158	マグネシア	硫酸ニッケル	70
		タングステン酸ナトリウム	70
		クエン酸ナトリウム	100
		塩化アンモニウム	50

第 8 表 (続き)

	基 体	電気鍍金浴 (g/l)	
実施例 159	フォルステ ライト	硫酸ニッケル	70
		モリブデン酸ナトリウム	35
		タングステン酸ナトリウム	35
		クエン酸ナトリウム	100
実施例 160	マグネシア	硫酸コバルト	35
		硫酸ニッケル	35
		モリブデン酸ナトリウム	70
		クエン酸ナトリウム	100
実施例 161	フォルステ ライト	硫酸コバルト	35
		硫酸ニッケル	35
		タングステン酸ナトリウム	70
		クエン酸ナトリウム	100
実施例 162	ステアタイ ト	硫酸コバルト	35
		硫酸ニッケル	35
		モリブデン酸ナトリウム	35
		タングステン酸ナトリウム	35

実施例 1 ~ 162 で得られたセラミックス配線基板の連続使用温度 (°C)、耐熱サイクル性、耐食性並びに導体幅 (μm) 及び導体間隔 (μm) を調べた。

〔連続使用温度 (°C)〕

焼成炉中導通試験に準じて行なった。即ち、印加電圧を 100V とし、空気雰囲気中にて 100 時間の連続使用に耐え得る最高温度 (°C) を求めた。

〔耐熱サイクル性〕

JIS C5030 に準じ、-40°C 3 分保持 → 室温 3 分保持 → 200°C 3 分保持を 1 サイクルとし、5 サイクル繰り返して試験した。

○…変化しない

×…導体不良及び絶縁不良が発生する

〔耐食性〕

JIS C5028 に準じ、塩化ナトリウムの 5 重量% 水溶液を 35°C で 100 時間噴霧して試

験した。

○…変化しない

×…導体不良及び絶縁不良が発生する

〔導体幅 (μm) 及び導体間隔 (μm)〕

電子顕微鏡で測定した。

結果を第 9 表に示す。

第 9 表

実施例	連続使用温度	耐熱サイクル性	耐食性	導体幅及び導体間隔
1	650	○	○	20
2	650	○	○	20
3	650	○	○	20
4	600	○	○	20
5	600	○	○	20
6	600	○	○	20
7	650	○	○	20
8	650	○	○	20
9	650	○	○	20
10	650	○	○	20
11	650	○	○	20
12	650	○	○	20
13	600	○	○	20
14	600	○	○	20
15	600	○	○	20
16	650	○	○	20
17	650	○	○	20
18	650	○	○	20
19	650	○	○	20
20	650	○	○	20
21	650	○	○	20
22	600	○	○	20
23	600	○	○	20
24	600	○	○	20
25	650	○	○	20
26	650	○	○	20
27	650	○	○	20
28	650	○	○	20
29	650	○	○	20
30	650	○	○	20
31	600	○	○	20
32	600	○	○	20
33	600	○	○	20
34	650	○	○	20
35	650	○	○	20

第 9 表 (続き)

実施例	連続使用温度	耐熱サイクル性	耐食性	導体幅及び導体間隔
36	650	○	○	20
37	600	○	○	20
38	600	○	○	20
39	600	○	○	20
40	550	○	○	20
41	550	○	○	20
42	550	○	○	20
43	650	○	○	20
44	650	○	○	20
45	600	○	○	20
46	600	○	○	20
47	600	○	○	20
48	600	○	○	20
49	550	○	○	20
50	550	○	○	20
51	550	○	○	20
52	650	○	○	20
53	650	○	○	20
54	600	○	○	20
55	500	○	○	50
56	500	○	○	50
57	500	○	○	50
58	450	○	○	50
59	450	○	○	50
60	450	○	○	50
61	650	○	○	20
62	650	○	○	20
63	500	○	○	50
64	500	○	○	50
65	500	○	○	50
66	500	○	○	50
67	450	○	○	50
68	450	○	○	50
69	450	○	○	50
70	650	○	○	20

第 9 表 (続き)

実施例	連続使用温度	耐熱サイクル性	耐食性	導体幅及び導体間隔
71	650	○	○	20
72	500	○	○	50
73	650	○	○	20
74	650	○	○	20
75	650	○	○	20
76	600	○	○	20
77	600	○	○	20
78	600	○	○	20
79	650	○	○	20
80	650	○	○	20
81	650	○	○	20
82	650	○	○	20
83	650	○	○	20
84	650	○	○	20
85	600	○	○	20
86	600	○	○	20
87	600	○	○	20
88	650	○	○	20
89	650	○	○	20
90	650	○	○	20
91	650	○	○	20
92	650	○	○	20
93	650	○	○	20
94	600	○	○	20
95	600	○	○	20
96	600	○	○	20
97	650	○	○	20
98	650	○	○	20
99	650	○	○	20
100	650	○	○	20
101	650	○	○	20
102	650	○	○	20
103	600	○	○	20
104	600	○	○	20
105	600	○	○	20

第 9 表 (続き)

実施例	連続使用温度	耐熱サイクル性	耐食性	導体幅及び導体間隔
106	650	○	○	20
107	650	○	○	20
108	650	○	○	20
109	650	○	○	50
110	650	○	○	50
111	650	○	○	50
112	600	○	○	50
113	600	○	○	50
114	600	○	○	50
115	650	○	○	50
116	650	○	○	50
117	650	○	○	50
118	650	○	○	50
119	650	○	○	50
120	650	○	○	50
121	600	○	○	50
122	600	○	○	50
123	600	○	○	50
124	650	○	○	50
125	650	○	○	50
126	650	○	○	50
127	650	○	○	50
128	650	○	○	50
129	650	○	○	50
130	600	○	○	50
131	600	○	○	50
132	600	○	○	50
133	650	○	○	50
134	650	○	○	50
135	650	○	○	50
136	650	○	○	50
137	650	○	○	50
138	650	○	○	50
139	600	○	○	50
140	600	○	○	50

第 9 表 (続き)

実施例	連続使用温度	耐熱サイクル性	耐食性	導体幅及び導体間隔
141	600	○	○	50
142	650	○	○	50
143	650	○	○	50
144	650	○	○	50
145	650	○	○	20
146	650	○	○	20
147	650	○	○	20
148	600	○	○	20
149	600	○	○	20
150	600	○	○	20
151	650	○	○	20
152	650	○	○	20
153	650	○	○	20
154	650	○	○	20
155	650	○	○	20
156	650	○	○	20
157	600	○	○	20
158	600	○	○	20
159	600	○	○	20
160	650	○	○	20
161	650	○	○	20
162	650	○	○	20

・ A g ・ P d ベースト (20 P d - A g)

A g ・ P d 微粉末 (粒径約 2 μ m)

79.0 重量%

酸化ビスマス 9.0 重量%

酸化珪素 4.0 重量%

エチルセルロース 3.0 重量%

ブチルカルビトールアセテート

6.0 重量%

比較例 3 (C u 鍍金法)

96%アルミナセラミックスに無電解銅鍍金を施し、更に電解銅鍍金を施してから写真法により配線を形成し、配線基板を得た。

比較例 4 (クロムスパッタリング法)

99.5%アルミナセラミックスにクロムをスパッタリングし、更に写真法により配線を形成し、配線基板を得た。

実施例 1 で得られた本発明配線基板及び比較例 1 ~ 4 で得られた従来の配線基板を、下記に示す

比較例 1 (金属粉末同時焼結法)

下記組成の W ベーストをアルミナグリーンシートに印刷し、これを不活性雰囲気中 1350℃で同時焼結し、配線基板を得た。

・ W ベースト

タングステン微粉末 (粒径約 1 μ m)

92.0 重量%

エチルセルロース 1.0 重量%

ポリビニルブチラール 1.0 重量%

ジエチレングリコール 3.0 重量%

モノ - n - ブチルエチルアセテート

3.0 重量%

比較例 2 (A g 系合金ペースト法)

下記組成の A g ・ P d ベースト (20 P d - A g) を 96%アルミナセラミックスに印刷し、これを空气中 900℃で焼成し、配線基板を得た。

各種性能試験に供した。結果を第 7 表に示す。

・ 配線基板寸法精度 (%)

製造した配線基板の寸法と設計寸法との誤差を X Y テーブルにて精密測定して算出した。

・ 導体厚分布 (%)

セラミックス基体に形成された導体の厚さの分布を断面観察法により精密測定して算出した。数値の小さいもの程均一な厚さを有する。

・ ミスボンド率 (%)

製造した配線基板に自動ボンディングマシンにより連続ボンディングし、導体のボンディング強度を測定し、ミスボンド率を算出した。

・ 鍍金性

以下の基準に従って判定した。

○… 尋常に鍍金できる。

△… 鍍金し難い場合がある。

×… 特殊なものしか鍍金できない。

・ 半田付性

以下の基準に従って判定した。

○…フラックスを用いて尋常に半田付できる。

△…半田付し難い場合がある。

×…直接半田付できない。

尚、連続使用温度(℃)、耐食性、導体の体積抵抗($\mu\Omega\text{cm}$)、導体の熱膨脹係数($10^{-6}/^\circ\text{C}$)並びに導体巾及び導体間隔(μm)は、上記と同様にして求めた。

第 10 表

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	実施例 1
連続使用温度(℃)	350℃	100℃以下	100℃以下	200℃以下	650℃
耐食性 (塩水噴霧試験100時間)	○	×	×	○	○
導体体積抵抗($\mu\Omega\text{cm}$)	10~15	25~40	1.7~3.0	2.0~3.0	6~10
導体の熱膨脹係数 ($10^{-6}/^\circ\text{C}$)	4~5	17~19	16~18	8~14	8~10
導体巾及び導体間隔(μm)	100以上	100以上	50以上	30以上	20
配線取寸法精度(%)	± 1.0	± 0.5	± 0.1	± 0.1	± 0.1
導体厚分布(%)	± 50	± 50	± 4	± 20	± 4
ボンディング性 (ミスボンド率%)	約5.0	約5.0	1.0以下	1.0以下	1.0以下
鍍金性	× 1)	× 2)	○	△ 3)	○
半田付性	×	△	○	×	○

注1) …無電解ニッケル鍍金しかできない。

2) …特殊なAg系合金ペーストしか鍍金できない。

3) …鍍金工程が繁雑となる。

第7表から、本発明配線基板が、従来の配線基板に比し、各種性能に同時著るしく優れていることが判る。

(以 上)

代理人 弁理士 三 枝 英 二



PAT-NO: JP401209783A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 01209783 A
TITLE: CERAMIC CIRCUIT SUBSTRATE AND
MANUFACTURE THEREOF
PUBN-DATE: August 23, 1989

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KAMIMURA, TOMOYUKI	
TAKAMATSU, SUSUMU	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
FUJI KIKO DENSHI KK	N/A

APPL-NO: JP63034552
APPL-DATE: February 17, 1988

INT-CL (IPC): H05K001/03 , H01L023/12 , H05K001/09 , H05K003/24

US-CL-CURRENT: 439/86

ABSTRACT:

PURPOSE: To form fine wirings having excellent various characteristics, such as heat resistance, heat resistance cycle, etc., by employing at least one type of Mo and W and at least one type of Co and Ni as ceramic for a circuit substrate and forming a circuit with alloy containing P as a conductor in response to its necessity.

CONSTITUTION: As ceramic for a circuit substrate, alumina ceramic, magnesia

ceramic and alumina-magnesia ceramic are employed. The ceramics for the substrate are degreased, pickled, treated by a roughening bath containing hydroxide alkaline salt and organic acid salt, pickled, treated by a sensitizer bath containing tin salt and inorganic acid, and treated by an activator bath containing palladium salt and inorganic acid. Thereafter, at least one type selected from a group consisting of B, P, Co, Fe, Ni, Cu, Mo, Pd, Ag, Sn, W, Re and Pt is electrolessly plated on the surface of the ceramics, and an alloy containing at least one of Mo and W and at least one of Co and Ni and an alloy containing P are electrolessly plated.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio